

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 7 月 14 日 (14.07.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/063381 A1

(51) 国際特許分類: B01J 20/02, 20/22,
20/26, H05B 33/14, 33/04

区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京
研究所内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/019806

(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒
1066123 東京都港区六本木 6-10-1 六本木ヒルズ森タ
ワー 23 階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2004 年 12 月 27 日 (27.12.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2003-433690
2003 年 12 月 26 日 (26.12.2003) JP
特願 2004-049760 2004 年 2 月 25 日 (25.02.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱
瓦斯化学株式会社 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL
COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区
丸の内 2 丁目 5 番地 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 横瀬 恵美子
(YOKOSE, Emiko) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾区
新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱瓦斯化学株式会社東京研究
所内 Tokyo (JP). 横山 潤 (YOKOYAMA, Jun) [JP/JP];
〒1250051 東京都葛飾区新宿 6 丁目 1 番 1 号 三菱
瓦斯化学株式会社東京研究所内 Tokyo (JP). 住谷 眞
(SUMITANI, Makoto) [JP/JP]; 〒1250051 東京都葛飾

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FORMED ARTICLE OF OXYGEN ABSORBING AGENT AND ORGANIC EL ELEMENT

(54) 発明の名称: 酸素吸収剤成形体及び有機 EL 素子

(57) Abstract: A formed article of an oxygen absorbing agent or a gas absorbing formed article is provided. A formed article of an oxygen absorbing agent composed of a powder of an oxygen absorbing agent and a binding agent, characterized in that the binding agent is a fibrous resin. A fluoro resin can be used as the fibrous resin. The above formed article of an oxygen absorbing agent is excellent both in the performance capability of oxygen absorption and in the mechanical strength, and can be suitably used also for preparing an organic EL element having a longer life.

(57) 要約: 酸素吸収剤成形体又はガス吸収性成形体を提供する。酸素吸収剤粉末と結合剤からなり、前記結合剤が繊維状樹脂であることを特徴とする酸素吸収剤成形体。繊維状樹脂としてフッ素樹脂の使用が可能である。酸素吸収性能と機械的強度がともに優れ、有機 EL 素子の長寿命化にも適している。



WO 2005/063381 A1

明 細 書

酸素吸収剤成形体及び有機EL素子

5 技術分野

本発明は酸素吸収剤に関する。

また、本発明はガス吸収性成形体及びこれを用いた有機EL（電界発光）素子に関する。

10 なお、本明細書において「酸素吸収剤」とは、酸素を化学反応により吸収する酸素吸収成分を含む常温で固体または液体の酸素吸収組成物である。

「酸素吸収剤粉末」とは、常温で固体である酸素吸収成分を含む粉末状の酸素吸収組成物、及び、常温で固体または液体である酸素吸収成分を含む酸素吸収組成物を担体粉末に担持または含浸させた粉末状の酸素吸収組成物を意味する。また「脱酸素剤」は、酸素吸収剤の包装体を意味する。また、
15 「結合剤」とは、粉末同士を結合させ、成形し易くするために添加される物質を意味する。

背景技術

20 脱酸素剤は、食品などの酸素の影響を受けやすい物品の保存に広く使用されている。現在市販されている主な脱酸素剤は、粒状あるいは粉末状の酸素吸収剤が通気性の小袋に収納された小袋入り脱酸素剤である。

上記小袋入り脱酸素剤とは形態が異なり、酸素吸収剤を熱可塑性樹脂中に分散させてシート化したシート状脱酸素剤が種々提案されている。例えば、特許文献12には酸素吸収剤を熱可塑性樹脂にブレンドしたものをシ

ート状に成形したもの、特許文献 1 3 には酸素吸収剤を発泡性樹脂にブレンドしシート化した後、発泡させたもの、特許文献 1 4 には酸素吸収剤と熱可塑性樹脂からなるシートを延伸して多孔質化したもの等が提案されている。さらに、シート状酸素吸収剤を食品の台紙として使用することや、錠剤状にして瓶キャップ内側に固定して使用することも提案されている。

さらに、特許文献 1 5 において鉄粉をポリエチレン、ポリプロピレン等の粉末からなるバインダー（結合剤）を用いて成形した錠剤状の酸素吸収剤成形体が本出願人より提案されている。

また近年、次世代の表示素子として、高速応答、高コントラスト、高輝度、高視野角、高精細等の優れた特徴を有する有機 EL 素子が注目されている。

しかしながら、有機 EL 素子の実用レベルにおける最大の問題点は、素子発光寿命が短い点であり、特に素子の連続駆動寿命が短い点が問題となっている。素子の寿命が短い原因として、素子内部に存在する微量の水分及び酸素により電極材料及び有機化合物が変質することにより、非発光部（ダークスポット）が発生して発光特性が落ちるためと考えられている。

水分及び酸素による劣化を防止するため、種々の方法が提案されている。例えば、発光構造体が形成された基板と保護用ガラス板を乾燥剤を含む紫外線硬化型接着剤で接着する方法（特許文献 1）、発光構造体を封止用筐体で封止するとともに、この封止用筐体内に固形状乾燥剤を固定する方法（特許文献 2）、封止用筐体内に吸湿性成形体を固定する方法（特許文献 3）、発光構造体を不活性液体中に封じ込める方法（特許文献 4）、酸化珪素（特許文献 5）又は窒化珪素（特許文献 6）等を蒸着したプラスチックフィルムで封止する方法等が提案されている。しかしながら、これらの

方法では素子内部に存在する酸素や素子外部から侵入してくる酸素を完全に除去することができない。

また、封止用筐体の内側に酸素吸着剤と乾燥剤を充填する方法（特許文献 7）、酸素吸着剤と吸湿剤を含むシートを固定する方法（特許文献 8）、

- 5 発光構造体を酸素吸収剤と乾燥剤を含む不活性液体中に封じ込める方法（特許文献 9）、対向する電極のうち陰極側に酸素吸収層を積層させる方法（特許文献 10）、酸素及び水分の吸収に有効な微粒子を含むプラスチックフィルムを用いる方法（特許文献 11）等が開示されている。しかしながら、これらの方法で用いられる酸素吸着剤は、活性炭、シリカゲル、
- 10 モレキュラーシーブ等の水分と競争的に酸素を吸着するもの又はアルカリ土類金属化合物であり、酸素吸収能力が十分でない。また、酸素吸収剤として、易酸化性の金属化合物または易酸化性の低分子有機化合物の粉末または薄膜の使用も開示されているが、これら酸素吸収剤は水分が共存しないと十分な酸素吸収能力を示さず、有機 EL 素子内部で要求される乾燥条
- 15 件下では酸素吸収速度が極めて遅いという問題を有していた。

（特許文献 1） 特開平 5－290976 号公報

（特許文献 2） 特開平 9－148066 号公報

（特許文献 3） 特開 2002－43055 号公報

20 （特許文献 4） 特開平 5－129080 号公報

（特許文献 5） 特開平 7－231114 号公報

（特許文献 6） 特開 2000－100469 号公報

（特許文献 7） 特開平 11－329719 号公報

（特許文献 8） 特開 2002－280166 号公報

(特許文献 9) 特開平 10-275682 号公報

(特許文献 10) 特開平 7-169567 号公報

(特許文献 11) 特開 2002-56970 号公報

(特許文献 12) 特開昭 55-44344 号公報

5 (特許文献 13) 特開昭 56-26524 号公報

(特許文献 14) 特開平 2-229840 号公報

(特許文献 15) 特開平 4-244228 号公報

前記特許文献 12～14 に記載されている酸素吸収剤を樹脂中に分散さ
10 せてシート状に成形した脱酸素剤は、シート中に占める樹脂の量（重量基
準または体積基準）が酸素吸収剤の量より多く、かつ酸素吸収剤粒子表面
の樹脂で被覆される部分が大きく、酸素吸収剤と空気あるいは酸素含有ガ
スとの接触が制限されるため、小袋入り脱酸素剤に比べると、酸素吸収容
15 量（単位重量または単位体積あたりの最大酸素吸収量）が少なく、かつ酸
素吸収速度が遅いという欠点を有していた。また、前記特許文献 15 にお
いて、鉄粉をポリエチレン、ポリプロピレン等の粉末からなるバインダー
（結合剤）を用いて成形した錠剤状の酸素吸収剤成形体が公知であるが、
この酸素吸収剤成形体は、強い衝撃を受けると成形体が破砕するという問
題が見いだされた。本発明者らがこの問題に着目して検討したところ、粉
20 末成形機構が主として酸素吸収剤粒子と結合剤粒子との間の付着力によっ
て酸素吸収剤粒子の凝集体を得るというものであるため、その凝集力には
限界があることをつきとめた。本発明者らは、酸素吸収性能と機械的強度
という相反する性能要求をともに満足する酸素吸収剤成形体の開発に取り
組んだ。

発明の開示

本発明の第一の目的は、上記従来の酸素吸収剤成形体の問題点に対して、酸素吸収速度および酸素吸収容量が高く、機械的強度に優れた酸素吸収剤成形体を提供することである。

本発明の第二の目的は、封止後の有機EL素子内部に存在または侵入する水分を速やかに除去できると共に、乾燥雰囲気下にある有機EL素子内部に存在または侵入する酸素を速やかに除去でき、素子寿命を長くできると同時に、有機EL素子内部への固定が容易なガス吸収性成形体、ならびにこのガス吸収性成形体と発光構造体とを組み合わせた有機EL素子を提供することである。

本発明者らは上記課題を解決するために鋭意検討した結果、繊維状樹脂を結合剤に用いて成形した酸素吸収剤粉末の成形体が、第一の目的を達成することができることを見出し本発明に到達した。

また、有機EL素子内部の乾燥雰囲気下でも高い酸素吸収性能を示す酸素吸収剤と、高い吸湿速度を有する脱水剤からなる粉末を、繊維状樹脂を結合剤に用いて成形したガス吸収性成形体が、第二の目的を達成することができることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明は、酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合された酸素吸収剤成形体に関する。詳しくは、酸素吸収剤粉末と結合剤とからなる酸素吸収剤成形体であって、前記結合剤が繊維状樹脂であることを特徴とする酸素吸収剤成形体に関する。

また、本発明は、酸素吸収剤粉末と剪断力を受けることによって繊維化可能な樹脂からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練し

て酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、成形する酸素吸収剤成形体の製造法に関する。あるいは、本発明は、担体粉末と剪断力を受けることによって繊維化可能な樹脂からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して担体粉末が繊維状樹脂によ

- 5 て結合されている凝集体を得た後、加圧成形する前又は後に、酸素吸収剤を担体粉末に担持または含浸させる、酸素吸収剤成形体の製造法に関する。

さらに、本発明は、酸素吸収剤及び脱水剤を含むガス吸収性成形体であって、酸素吸収剤及び脱水剤を含む組成物が剪断力を受けることによって繊維化可能な樹脂繊維によって結合されているガス吸収性成形体に関し、

- 10 透明電極、有機発光材料を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を積層してなる発光構造体を封止部材により封止した有機EL素子内部に、発光構造体に近接して前記のガス吸収性成形体を配置したことを特徴とする有機EL素子に関する。

- 本発明の酸素吸収剤成形体は、酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結
束され、一体化した構造体である。前記繊維状樹脂は、直径0.01～1
15 00 μm の熱可塑性樹脂からなる繊維である。酸素吸収剤成形体がこのよ
うな構造をとることにより、従来の酸素吸収剤を熱可塑性樹脂中に分散さ
せた成形体とは異なり、成形後も酸素吸収剤が直接外気と接触することが
できるため、成形前と比べ酸素吸収速度がほとんど低下せず、酸素吸収剤
20 粉末が本来持つ性能を発揮できる。

また、従来のセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン等を結合剤に用い、被成形粒子と結合剤との間の付着力によって被成形粒子を相互に結合させた粉末成形体とは異なり、本発明の酸素吸収剤成形体は、繊維状樹脂の絡まりにより被成形粒子が結合されているため、機械的強度が

強く、強い衝撃を与えても破碎し難いため取り扱い性に優れるという利点を有している。

繊維状樹脂としては、成形体の製造に供する前から繊維状の樹脂を用いることもできるが、剪断力を与えることによって繊維状になる樹脂が、取り扱い性および性能の点から好ましい。繊維状樹脂としては、フッ素樹脂を用いることができる。

本発明の酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂含有率は、1～50wt%である。繊維状樹脂が結合剤として少量で有効に働くため、従来の酸素吸収剤を熱可塑性樹脂中に分散させた成形体に比べ、酸素吸収剤成形体中の酸素吸収剤含有量を多くすることができ、酸素吸収容量を高くすることができる。

本発明の酸素吸収剤成形体は、シート状にすることができる。また、錠剤状にすることができる。

本発明で用いられる酸素吸収剤粉末は、鉄粉の表面にハロゲン化金属が被覆されている粉末または酸素吸収性樹脂粉末を酸化反応主剤とすることができる。

本発明で用いられる酸素吸収剤粉末はまた、アスコルビン酸およびその塩、多価アルコール、不飽和脂肪酸化合物、不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物から選ばれる少なくとも一種の酸素吸収剤が担体粉末に担持または含浸されたものを酸化反応主剤とすることができる。本発明の酸素吸収剤成形体は、その製造工程において本質的に加熱を必要としないため、従来の酸素吸収剤粉末と熔融状態の樹脂との混練により製造される成形体とは異なり、耐熱性の低い化合物を酸化反応主剤に用いた酸素吸収剤を使用することができる。

本発明の酸素吸収剤成形体は、酸素吸収剤粉末と樹脂粉末の混合物に剪断力を与えて混練し、酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、加圧成形等により成形加工することにより製造できる。

5 本発明の酸素吸収剤成形体はまた、担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている担体粉末成形体に、酸素吸収剤を担持または含浸させることによっても製造できる。「担持」には、酸素吸収剤を担体粉末成形体に添着又は被覆することが含まれる。

10 本発明はまた、酸素吸収剤及び脱水剤を含むガス吸収性成形体であって、酸素吸収剤及び脱水剤を含む組成物が繊維状樹脂によって結合されていることを特徴とするガス吸収性成形体に関する。本発明のガス吸収性成形体は、酸素吸収剤、脱水剤、及び所望により有機ガス吸着剤からなる組成物が、繊維状樹脂により結束されて一体化した構造体である。前記繊維状樹脂は、直径0.01～5 μm の熱可塑性樹脂からなる繊維である。

15 ガス吸収性成形体に用いられる酸素吸収剤としては、第三級炭素原子及び／または不飽和基を有する有機化合物を酸化反応主剤とする組成物を使用することができる。酸素吸収剤としては、特に、不飽和脂肪酸化合物及び／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物を酸化反応主剤とする組成物を使用することができる。

20 第三級炭素原子及び／または不飽和基を有する有機化合物、不飽和脂肪酸化合物あるいは不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物は、好ましくは、粉末状担体に担持される。

ガス吸収性成形体に用いられる脱水剤としては、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物から選んだ一種以上を使用することができる。

脱水剤としては、特に、比表面積 $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の粉末状の酸化カルシウムが好ましい。

本発明のガス吸収性成形体は、有機ガス吸着剤を含むことができる。

5 有機ガス吸着剤としては、活性炭、ゼオライト、珪藻土に例示される表面積の大きな吸着性固体から選んだ一種以上を使用することができる。

ガス吸収性成形体中の繊維状樹脂含有率は $1 \sim 50 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $2 \sim 30 \text{ wt} \%$ である。ガス吸収性成形体中の酸素吸収剤含有率は $50 \sim 99 \text{ wt} \%$ 、好ましくは $70 \sim 98 \text{ wt} \%$ である。

10 また本発明は、透明電極、有機発光材料を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を積層してなる発光構造体を封止部材により封止した有機EL素子において、発光構造体に近接して酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末を成形したガス吸収性成形体を配置した有機EL素子に関する。

15 本発明により、酸素吸収性能と機械的強度がともに優れた酸素吸収剤成形体が提供される。すなわち、誤飲・誤食の危険性が少なく、粉漏れの不安がなく、かつ従来のシート状脱酸素剤に比べ酸素吸収能力に優れた酸素吸収剤成形体を提供することができる。特に、本発明の酸素吸収性成形体は、酸素吸収剤粉末を充填した小袋状脱酸素剤と同等、酸素吸収剤シートからなるシート状脱酸素剤より優れた、酸素吸収速度を発揮する。また、任意の形状に成形でき、機械的強度に優れた酸素吸収剤成形体を提供する
20 ことができる。

また、本発明の酸素吸収剤成形体又はガス吸収性成形体の使用により、有機EL素子内部が、常に乾燥かつ無酸素状態に保たれるので、発光素子としての寿命が改善される。特に、本発明のガス吸収性成形体は、有機EL素子内部への固定が容易であり、封止後の有機EL素子内部に存在また

は侵入する水分を速やかに除去できると共に、乾燥雰囲気下にある有機EL素子内部に存在または侵入する酸素を速やかに除去できるので、有機EL素子の寿命が長くなる。本発明のガス吸収性成形体と発光構造体とを組み合わせることにより素子寿命が長い有機EL素子が提供される。

5

図面の簡単な説明

図1は、本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

図2は、本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

図3は、本発明の有機EL素子の一例を示す概略断面図である。

10 図4は、実施例1で得られた酸素吸収剤成形体の電子顕微鏡（SEM）写真である。

図5は、実施例5で得られたガス吸収性成形体の電子顕微鏡（SEM）写真である。

15 図6は、実施例8で得られた有機EL素子の120時間後の発光面の顕微鏡写真である。

図7は、比較例3で得られた有機EL素子の120時間後の発光面の顕微鏡写真である。

発明を実施するための最良の形態

20 以下、まず本発明の酸素吸収剤成形体の製造方法について、具体的に説明する。次に、本発明のガス吸収性成形体に用いられる酸素吸収剤及び脱水剤について説明し、さらに本発明のガス吸収性成形体及び有機EL素子について説明する。

A. 酸素吸収剤成形体の製造方法

- 本発明の酸素吸収剤成形体の製造においては、結合剤として、剪断力を受けることによって繊維化可能な繊維状樹脂を用いる点が最も重要である。繊維状樹脂としては、成形体の製造に供する前から繊維状の樹脂を用いることもできるが、樹脂の融点未満の温度において剪断力を与えることにより繊維状になる熱可塑性樹脂が、酸素吸収剤粉末と樹脂粉末の混練過程で樹脂が繊維化し、酸素吸収剤粉末を絡めて粉末同士を結合し、機械的強度の高い成形体を与えるため好ましい。このような樹脂の例としてはフッ素樹脂があげられ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、
- 5 テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、
- 10 テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリフッ化ビニル (PVF)、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE) 等が例示され、好ましくは、
- 15 PTFEである。特に、乳化重合で作られた平均粒子径 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ の PTFE ファインパウダーは、 20°C 以上の温度では小さな剪断力により容易に分子鎖の折りたたみが解け、柔らかく、よく塑性変形する繊維状となる性質があり好適である。

- 本発明の酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂の直径は、樹脂が受ける剪断
- 20 力および圧縮力の大きさ、用いられる酸素吸収剤粉末の粒径等によって変化し、 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ である。一般的に、樹脂が受ける剪断力が大きいほど、また用いられる酸素吸収剤粉末の粒径が小さいほど、繊維状樹脂の直径は小さくなる。また、該樹脂は加圧によって凝着し易く、酸素吸収剤粉末と樹脂の混合過程において受ける圧縮力が大きいほど、繊維状樹

脂同士が凝着して直径が増大する。直径は、好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

直径 $0.01 \sim 5\ \mu\text{m}$ の繊維状樹脂は、特に、本発明で用いられる酸素吸収剤粉末の結合剤として良好に機能する。繊維状樹脂の直径が $5\ \mu\text{m}$ を超えて大きくなればなるほど、酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂の本数が減

5 少して成形体を得るために必要な樹脂の重量が増加する傾向にある。

本発明で用いられる酸素吸収剤は特に限定されず、粉末状であればいずれの酸素吸収剤も好適に使用できる。また、室温で液状の酸素吸収剤であっても、粉末状の担体に含浸させることにより使用できる。

酸素吸収剤の第一の例としては、鉄、鉄合金、アルミニウム、マグネシウム等の還元性金属粉が挙げられる。入手の容易さ、安全性等から純鉄粉、
10 鋳鉄粉、鋼粉、および鉄合金粉等の鉄粉が好ましい。酸素吸収能力増大のために、これら鉄粉にハロゲン化金属を被覆処理したものが好適に使用できる。

酸素吸収剤としては、酸素吸収性樹脂が挙げられる。具体的には、ポリ
15 ブタジエン、ポリイソプレン、ポリクロロプレン等のジエン系ポリマー、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリル酸、エチレンアクリル酸メチル共重合体、水添スチレンブタジエンゴム等の第3級炭素原子に結合した水素原子を有する熱可塑性樹脂に遷移金属触媒を添加した粉末状の樹脂組成物が使用される。

20 また、酸素吸収剤の第三の例として、アスコルビン酸およびその塩、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコールなどの多価アルコール、グルコース、フルクトース、ソルビトール、キシロース等の還元糖、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、没食子酸、ピロガロールおよびトコフェロールなどのフェノール化合物を用いることができる。さらに、

リノール酸、リノレン酸、アマニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、トール油脂肪酸等の不飽和脂肪酸化合物、液状ブタジエンオリゴマー、液状イソプレンオリゴマー、液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、液状スチレンブタジエンゴム等の不飽和基を有する鎖状炭化水素重合体等を用いることができる。これらの酸素吸収剤は担体粉末に担持または含浸させることにより、酸素吸収剤粉末として成形体の製造に供される。担体としては、比表面積が大きく酸素吸収剤と酸素の接触面積を広げるものであれば特に限定するものではないが、シリカ、アルミナ、マグネシア、チタニア、珪酸カルシウム、活性炭、ゼオライト、珪藻土、粘土鉱物等が例示される。

- 10 酸素吸収剤の粒径は、細かい方が繊維状樹脂によって形成された網目状構造体中に保持され易く好ましい。具体的には、平均粒子径 $0.05 \sim 100 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ がより好ましい。

本発明で用いられる酸素吸収剤成形体には、さらに必要に応じて乾燥剤、ガス吸着剤を添加することができる。

- 15 乾燥剤としては、水分吸着後も固体状態を保持できるものが好ましい。例えば、シリカゲル、アルミナ、各種ゼオライト、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化バリウム等のアルカリ土類金属酸化物、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩、カルシウム、バリウム等のアルカリ土類金属等が挙げられる。

- 20 ガス吸着剤としては、ゼオライト 5A、Y、13X等の合成ゼオライト、モルデナイト、エリオナイト、フォージャサイト等の天然ゼオライト、各種原料から製造された活性炭等が使用できる。

乾燥剤および吸着剤の粒径は、細かい方が繊維状樹脂によって形成された網目状構造体中に保持され易く好ましい。具体的には、平均粒子径 $0.$

0.5～100 μm が好ましく、0.1～50 μm がより好ましい。

本発明の酸素吸収剤成形体の製造においては、まず、酸素吸収剤粉末と剪断力を受けることによって繊維化可能な樹脂を樹脂の融点未満の温度において混練する。混練方法は剪断力が作用する方法であれば特に限定されないが、例えば、乳鉢を使用することができる。工業的規模で混練を行うために適した装置には、らいかい機（自動乳鉢）、ボールミル、ロールミル、スクリーニーダー、遊星式ミキサー、バンバリーミキサー、押出機等が挙げられる。用いる酸素吸収剤の種類は限定されない。酸素吸収剤粉末と樹脂のみでは混練が困難な場合は、アルコール、ソルベントナフサ、流動パラフィン、グリセリン、エチレングリコール、オリーブオイル、シリコンオイル等の溶剤を混練助剤として用いると、塑性変形が適度に行われ有効である。混練温度は、樹脂の融点未満であることが重要である。好ましくは、樹脂の融点、酸素吸収剤の沸点または分解温度のうち、最も低い温度を上限とし、使用する酸素吸収剤、樹脂の種類および混練方法に応じ、最良の温度が選択される。常温でも良い。前記温度内に保たれるならば、温度調節器なしに混練できるが、好ましくは、加温装置又は冷却装置を取り付けて混練温度を調節する。

酸素吸収剤粉末と樹脂との混練工程において、酸素吸収剤粉末と樹脂との間に繰り返し剪断力がかかることにより樹脂が繊維状となり、酸素吸収剤粉末に絡まることによって酸素吸収剤粉末同士を結合し、酸素吸収剤粉末の凝集体が得られる。剪断力の作用が不十分であると繊維の発達が不十分となり、酸素吸収剤粉末の成形体からの脱離が生じる。

本発明の酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂含有率は、用いる酸素吸収剤の種類、成形体に求められる酸素吸収能力および機械的強度によって好適

範囲は異なるが、好ましくは1～50wt%、より好ましくは2～30wt%の範囲とすることができる。繊維状樹脂の含有率が1wt%より少ないと、繊維状樹脂の絡まりが少なくなり、酸素吸収剤粉末の脱離が生じ易くなる。繊維状樹脂の含有率が50wt%より多いと、酸素吸収剤成形体中の酸素吸収剤の含有量が少なくなり、酸素吸収能力が低下するので好ましくない。

本発明の酸素吸収剤成形体は、上記製造方法において酸素吸収剤粉末の代わりに担体粉末を用い、担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている担体粉末成形体を作製した後、酸素吸収剤を担持または含浸することによっても製造できる。このような方法を採用することにより、例えば水分含有率が高い等の理由で成形に適した混練物が得難い酸素吸収剤であっても、成形体を作製することができる。また、担持または含浸させる酸素吸収剤の種類を変えるだけであるため、製造品種の切り替えが容易になるという利点もある。

本発明の酸素吸収剤成形体の形状は特に限定されず、シート状、錠剤状、棒状、紐状、筒状（中空円柱状）等、好みの形状に成形できる。シート状の成形体は、上記製造方法で得られた酸素吸収剤粉末と繊維状樹脂の凝集体を所望の厚みまでローラー圧延することにより作製することができる。錠剤状の成形体は、前記混練物を打錠成形機を用いて圧縮加圧成形することにより作製できる。棒状、紐状、筒状成形体は、混練物を対応する形状のダイスを用いて押出成形することにより作製することができる。

B. ガス吸収性成形体に用いられる酸素吸収剤

本発明のガス吸収性成形体に用いられる乾燥雰囲気下でも高い酸素吸収

性能を示す酸素吸収剤は、不飽和基または第三級炭素原子を有する有機化合物を酸化反応主剤として含む。

不飽和基を含む有機化合物としては、不飽和脂肪酸化合物及び／または不飽和基を有する重合物が用いられる。不飽和脂肪酸化合物としては、例えばリノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、パリナリン酸、ダイマー酸等の不飽和脂肪酸、及びその金属塩、並びにこれら不飽和脂肪酸とエステル結合した油脂が用いられる。また、不飽和脂肪酸として植物油、動物油から得られる脂肪酸、即ち、アミニ油脂肪酸、大豆油脂肪酸、桐油脂肪酸、糠油脂肪酸、胡麻油脂肪酸、綿実油脂肪酸、菜種油脂肪酸及びトール油脂肪酸等が用いられる。

不飽和基を有する重合物としては、鎖状炭化水素重合物が好ましく、液状ブタジエンオリゴマー、液状ブタジエンポリマー、液状イソプレンオリゴマー、液状イソプレンポリマー、スクアレン、液状アセチレンオリゴマー、液状ペンタジエンオリゴマー、液状オリゴエステルアクリレート、液状ブテンオリゴマー、液状BR、液状SBR、液状NBR、液状クロロプレンオリゴマー、液状サルファイドオリゴマー、液状イソブチレンオリゴマー、液状ブチルゴム、液状シクロペンタジエン系石油樹脂、液状オリゴスチレン、液状ヒドロキシポリオレフィンオリゴマー、液状アルキド樹脂、液状不飽和ポリエステル樹脂、天然ゴム等の液状の各種分子量のオリゴマー及びポリマーが用いられる。

不飽和脂肪酸化合物及び／または不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物は、必ずしも単一物質である必要はなく、二種以上の混合物であっても良いし、共重合していても良い。また、その製造時に混入してくる溶媒等の少量の不純物は、所望の範囲で用いることができる。また、これらの化合

物は不飽和基以外の他に置換基を持っていたても良い。

不飽和基を有する有機化合物としては、また、シクロペンテン、シクロヘキセン等のシクロオレフィンを構造中に含む有機化合物を用いることができる。このような有機化合物の例としては、3-シクロヘキセン-1-メタノール、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸及びその塩、これらを
5 グラフトさせたポリマー等が挙げられ、3-シクロヘキセン-1-メタノールがエステル交換により結合された、ポリ(メタ)アクリル酸及びエチレン(メタ)アクリル酸メチル共重合体がある。

第三級炭素原子を有する有機化合物としては、ポリスチレン、ポリブテン、ポリビニルアルコール、ポリ(メタ)アクリル酸、ポリ(メタ)アクリル酸メチル、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリ(メタ)アクリロニトリル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル、エチレン酢酸ビニル共重合体、エチレンエチル(メタ)アクリレート共重合体、エチレン(メタ)アクリル酸共重合体、エチレン(メタ)アクリル酸メチル共
10 重合体、アクリルゴム、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、エチレン1-ブテンゴム、ブチルゴム、水添スチレンブタジエンゴム等の第3級炭素原子に結合した水素原子を有する有機高分子化合物が用いられる。

本発明の酸素吸収剤には、酸化反応主剤の酸化反応による酸素吸収を促進
20 するために、助剤として酸素吸収促進物質を添加することができる。酸素吸収促進物質は、Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Ca、Pb、Zn及びその化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種が用いられる。例えば、硫酸塩、塩化物塩、硝酸塩等の無機塩、ステアリン酸塩、ナフテン酸塩、オクチル酸塩、ロジン酸塩等の脂肪酸塩、アセチルアセトン金属

塩等の有機塩、アルキル金属化合物等があげられる。これら Cu、Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Ca、Pb 及びその化合物の中でも、酸素吸収促進性能の点から Mn 及び Co の塩が高活性なのでより好ましい。

酸素吸収剤は固体状の組成物でも液状の組成物でもよい。液状の組成物の場合は、脱水剤又は有機ガス吸着剤に含浸することができる。酸素吸収剤と脱水剤は別個の剤形としても使用できるが、好ましくは、液状の酸化反応主剤及び助剤からなる酸素吸収剤を脱水剤に含浸してなる、酸素吸収剤と脱水剤の両者が一体化した組成物が使用できる。酸素吸収剤の使用量は、少なくとも設計寿命期間中に、系内雰囲気を実質的に無酸素状態に保つために必要な量であり、通常、系内雰囲気酸素量の 1.1 ～ 10 倍の酸素吸収可能量を与える量が好ましい。

本発明の酸素吸収剤成形体中の酸素吸収剤含有率は、用いる酸素吸収剤の種類、成形体に求められる酸素吸収能力および機械的強度によって好適範囲は異なるが、好ましくは 50 ～ 99 wt %、より好ましくは 70 ～ 98 wt % の範囲とすることができる。酸素吸収剤の含有率が 50 wt % より少ないと、酸素吸収剤成形体中の酸素吸収剤の含有量が少なくなり、酸素吸収能力が低下する。酸素吸収剤の含有率が 99 wt % より多いと、酸素吸収剤粉末の脱離が生じ易くなる。

20 C. ガス吸収性成形体に用いられる脱水剤

本発明のガス吸収性成形体に用いられる脱水剤は、化学的に水分を吸着するとともに、水分吸着後も固体状態を保持できるものが好ましい。例えば、酸化ナトリウム、酸化カリウム等のアルカリ金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム等のアルカ

リ土類金属酸化物、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム等の硫酸塩、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、塩化鉄等の金属ハロゲン化物等が挙げられる。前記脱水剤を単独で用いても一種または二種以上の混合物を用いても良い。また、これらの他に本発明の脱水剤として、アルミニウムトリオクチルオキサイド、アルミニウムオキサイド2-エチルヘキサノエート等の金属アルコキシドも使用できる。

脱水剤の平均一次粒子径は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。 $10\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、吸湿速度が遅くなり、実用的でない。また、吸着剤粉末が成形体から脱落し易くなる。

特に高い吸湿速度が求められる場合には、平均一次粒径 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下のアルカリ土類金属の水酸化物または炭酸塩を $350^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ において、真空中または乾燥窒素気流中で焼成して得られる比表面積 $10\sim 200\text{ m}^2/\text{g}$ のアルカリ土類金属酸化物を使用することが好ましい。アルカリ土類金属酸化物の中でも、安全性、価格等の点から、酸化カルシウムを使用することがより好ましい。また、酸化カルシウムは、その原理は不明であるが、本発明で用いられる酸素吸収剤の酸素吸収促進作用を示すことから好ましい。

本発明では、さらに、有機ガス吸着剤を適宜用いることができる。有機ガス吸着剤としては、ゼオライト5A、Y、13X等の合成ゼオライト、モルデナイト、エリオナイト、フォージャサイト等の天然ゼオライト、各種原料から製造された活性炭等が利用できる。ガス吸収性成形体に有機ガス吸着剤を添加することにより、酸素除去機能及び水分除去機能に加え、有機EL素子の性能劣化をもたらす各種有機ガスの除去機能を持つ成形体を得られる。

D. ガス吸収性成形体

本発明のガス吸収性成形体（以下、成形体と略すことがある）は、従来の酸素吸収剤及び吸湿剤のように粉末状ではなく、成形されているため、

5 粘着テープ、接着剤等を用いて容易に有機EL素子内部に固定することができる。

また、本発明のガス吸収性成形体は、酸素吸収剤及び脱水剤が本来持つ性能を維持できる構造を有している。すなわち、本発明のガス吸収性成形体は、前述の酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末がきわめて細い繊維状樹脂
10 によって結合された構造を有する。ガス吸収性成形体がこのような構造をとることにより、従来の酸素吸収剤及び／または脱水剤を熱可塑性樹脂中に分散させた成形体とは異なり、成形後も酸素吸収剤及び脱水剤全体が直接外気と接触することができるため、酸素吸収剤及び脱水剤が本来有する性能を低下させることなく成形体を作製することができる。また、従来の
15 セルロース、ポリビニルアルコール等をバインダーに用い、被成形粒子とバインダー粒子との間の付着力によって被成形粒子を相互に結合させた粉末成形体とは異なり、本発明の成形体は、繊維状樹脂による絡まりにより被成形粒子が結合されているため、機械的強度が強く、強い衝撃を与えても破砕しにくいため取り扱い性に優れるという特徴を有している。

20 本発明のガス吸収性成形体の形状は特に限定されるものではなく、使用形態に応じて、シート状、錠剤状等にして用いられる。特に、有機EL素子を携帯電話、デジタルスチルカメラ、パーソナルデジタルアシスタント（PDA）等の小型ディスプレイとして用いる場合は、厚み40～400 μm 、好ましくは100～300 μm のシート状が好ましい。

本発明のガス吸収性成形体で用いられる繊維状樹脂としては、剪断力を与えることにより繊維状になる樹脂が、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末との混合過程で繊維が発達し、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末を絡めて粉末同士を結合し、機械的強度の高い成形体を与えるため、好ましい。このような樹脂の例としてはフッ素樹脂が挙げられ、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリフッ化ビニル（PVF）、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）等が例示され、好ましくは、PTFEである。特に、乳化重合で作られた平均粒子径0.1～1 μmのPTFEファインパウダーは、20℃以上の温度では小さな剪断力により容易に分子鎖の折りたたみが解け、柔らかく、よく塑性変形する繊維状となる性質があり好適である。

本発明のガス吸収性成形体中の繊維状樹脂の直径は、樹脂が受ける剪断力および圧縮力の大きさ、用いられる酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末の粒径等によって変化し、 $0.01 \sim 5 \mu m$ である。一般的に、樹脂が受ける剪断力が大きいほど、また用いられる酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末の粒径が小さいほど、繊維状樹脂の直径は小さくなる。また、該樹脂は加圧によって凝着し易く、酸素吸収剤粉末と樹脂の混合過程において受ける圧縮力が大きいほど、繊維状樹脂同士が凝着して直径が増大する。

本発明のガス吸収性成形体中の繊維状樹脂含有率は、用いる酸素吸収剤及び脱水剤の種類、成形体に求められる酸素吸収能力、吸湿能力及び機械的強度によって好適範囲は異なるが、1～50wt%の範囲とすることが

できる。繊維状樹脂の含有率が 1 w t % より少ないと、繊維状樹脂の絡まりが少なくなり、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末の脱離が生じ易くなる。繊維状樹脂の含有率が 50 w t % より多いと、成形体中の酸素吸収剤及び脱水剤の含有量が少なくなり、酸素及び水分の除去能力が低下するので好ましくない。

本発明のガス吸収性成形体中の製造においては、まず、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂粉末を樹脂が溶融しない条件で混練する。混練方法は剪断力が作用する方法であれば特に限定されないが、例えば、乳鉢を使用することができる。工業的規模で混練を行うために適した装置には、

10 らいかい機（自動乳鉢）、ボールミル、ロールミル、スクリーニーダー、遊星式ミキサー、バンバリーミキサー、押出機等があげられる。酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂のみでは混練が困難な場合は、アルコール、ソルベントナフサ、流動パラフィン、グリセリン、エチレングリコール、オリーブオイル、シリコーンオイル等を混練助剤として用いると、塑性変

15 形が適度に行われ有効である。混練温度は、樹脂の溶融温度、酸素吸収剤の沸点または分解温度のうち、最も低い温度を上限とし、使用する酸素吸収剤、脱水剤、樹脂および混練方法に応じ、最良の温度が選択される。

酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂との混練工程において、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末と樹脂との間に繰り返し剪断力がかかることにより樹脂が繊維状となり、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末がきわめて細い繊維状樹脂によって結合された構造を有するようになる。剪断力の作用が不十分であると繊維の発達が不十分となり、酸素吸収剤及び脱水剤を含む粉末の成形体からの脱離が生じる。すなわち、混練工程は重要な工程であり、実験を繰り返すことにより最適な混練条件を決定することができる。

成形体中の酸素吸収剤と脱水剤の割合は、成形体に求められる酸素吸収能力及び吸湿能力に応じて設定される。すなわち、高い酸素吸収能力が求められる場合は脱水剤より酸素吸収剤の割合を多くし、高い吸湿能力が求められる場合は酸素吸収剤より脱水剤の割合を多くする。

- 5 成形体は、プレス成形、押出成形、ロール圧延成形等により、製造される。

E. 有機EL素子

- 10 本発明のガス吸収性成形体及び有機EL素子について、図面を用いて説明する。

- 図1は、本発明による有機EL素子の第一の形態を示す概略断面図である。この有機EL素子は、ガラス基板1上に陽極であるITO透明電極2が形成され、該透明電極2上に有機発光材料を含む有機化合物層3が形成され、有機化合物層3上に陰極として金属電極4が形成されてなる発光構造体5を備える。発光構造体5は、封止用筐体6を用いて封止されており、本発明のガス吸収性成形体7が封止用筐体内面に固定されている。ガス吸収性成形体7の固定方法は限定的ではなく、粘着テープ、接着剤等を用いて固定することができる。ガス吸収性成形体7の寸法は、十分な酸素除去機能を発揮する寸法以上であれば特に限りはなく、図1に示すような部分的な使用の他、図2に示すように封止用筐体内面全面を被覆しても良い。
- 15
- 20

図3は、本発明による有機EL素子の第二の形態を示す概略断面図である。この有機EL素子は、高ガスバリア性プラスチックフィルムまたはフレキシブルな樹脂補強極薄ガラスからなる透明フィルム基板9上に発光構造体5が形成され、該発光構造体5上に酸化珪素等の金属酸化物からなる

絶縁保護膜 8 が形成されている。素子の封止は、同じく高ガスバリア性プラスチックフィルムまたはフレキシブルな樹脂補強極薄ガラスが用いられ、本発明のガス吸収性成形体 7 が封止用フィルムの内面に固定されている。

5 (実施例)

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれによって限定されるものではない。

[実施例 1]

10 平均粒径 $50\ \mu\text{m}$ の還元鉄粉 $1000\ \text{g}$ に $50\ \text{wt}\%$ 塩化カルシウム水溶液 $50\ \text{g}$ を混合し、乾燥した後、篩い分けして粗粒を除き、酸素吸収剤粉末を得た。

この酸素吸収剤粉末 $3.0\ \text{g}$ と P T F E 粉末（商品名「6-J」、三井・デュポンフロケミカル（株）製、融点 332°C ） $0.158\ \text{g}$ を混合し
15 （酸素吸収剤粉末：P T F E 重量比 = $95 : 5$ ）、乳鉢を用いて室温（約 28°C ）で良く混練した。得られた凝集体をローラー圧延し、厚み $300\ \mu\text{m}$ のシート状酸素吸収剤成形体 A を得た。酸素吸収剤成形体 A の電子顕微鏡（S E M）写真を図 4 に示す。還元鉄粉を酸化反応主剤とした酸素吸収剤粉末が、直径約 $1\ \mu\text{m} \sim 50\ \mu\text{m}$ の熱可塑性樹脂繊維により結束され
20 て一体化した構造体である。

酸素吸収剤成形体 A を $3\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$ ($0.81\ \text{g}$) の大きさに切り取り、空気 $2000\ \text{ml}$ 及び調湿材（ $10\ \text{g}$ の水で湿らせた脱脂綿）と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、 25°C で保管した。袋内の酸素濃度をガスクロマトグラフで測定することにより求め、酸素吸収剤粉末重量基準の初

期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。なお、「酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度」とは、酸素吸収開始から1日経過後の、成形体中に含まれる酸素吸収剤粉末1g当りの酸素吸収量（ ml/g-粉末/日 ）を指し、「酸素吸収剤粉末重量基準の最大酸素吸収量」とは、酸素の
5 吸収が最早進まなくなった時点での成形体に含まれる酸素吸収剤粉末1g当りの酸素吸収量（ ml/g-粉末 ）を指す。これらの値が小袋入り酸素吸収剤のものと等しければ、成形したことにより酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収能力が阻害されていないことを意味する。

10 [対照例1]

実施例1と同様の方法で調製した酸素吸収剤粉末0.80gを通気性の良い袋に収納した小袋入り酸素吸収剤Bを、空気2000ml及び調湿材と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例1と同様の方法で酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。結果を表

15 1に示す。

酸素吸収剤成形体Aの酸素吸収剤粉末重量基準の酸素吸収速度および最大酸素吸収量は、小袋入り酸素吸収剤Bよりむしろ高くなった。対照例1では、実施例1で調製した酸素吸収剤粉末が酸素吸収に伴い粉末同士が表面近くで固結して硬い凝集体となり、凝集体内部への酸素の拡散が妨げられ、酸素吸収性能が低下するという性質を有している。一方、実施例1の
20 酸素吸収剤成形体Aで、小袋入り酸素吸収剤Bより酸素吸収速度および最大酸素吸収量が高くなったのは、繊維状樹脂が酸素吸収剤粉末の隙間に介在することによって固結が起これないためと考えられる。

[比較例 1]

実施例 1 と同様の方法で調製した酸素吸収剤粉末 700 g とポリエチレン 300 g とを混合し、190℃で加熱溶融混練した後、押出機によりシート状に T ダイ成形し、厚み 600 μ m のシートを得た。このシートをロー
5 ル延伸機により縦方向に延伸し、厚み 300 μ m のシート状酸素吸収剤成形体 C を得た。酸素吸収剤成形体 C を 3 cm \times 3 cm (0.28 g) の大きさに切り取り、空気 500 ml 及び調湿材と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例 1 と同様の方法で、酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素
10 吸収速度 (ml / g - 粉末 / 日) 及び成形体の面積基準の最大酸素吸収量 (ml / cm² - 成形体) を求めた。結果を表 2 に示す。酸素吸収剤成形体 C の酸素吸収剤粉末重量基準の酸素吸収速度は、実施例 1 の酸素吸収剤成形体 A の 1 / 2 であり、酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収が阻害されていることが分かる。また、成形体 C の面積基準の最大酸素吸収量は、酸素吸収剤成形体 A の 1 / 5 であった。

15

[実施例 2]

45 wt % L-アスコルビン酸ナトリウム水溶液 1000 g に、硫酸第一鉄・7 水塩 60 g および炭酸ナトリウム・10 水塩 100 g を溶解させ、この溶液全量を活性炭粉末 (平均粒径 10 μ m) 600 g に含浸させて酸素
20 吸収剤粉末を得た。

この酸素吸収剤粉末 0.85 g と PTFE 粉末 (商品名「ポリフロン F-104」、ダイキン工業 (株) 製) 0.15 g を混合し (酸素吸収剤粉末 : PTFE 重量比 = 85 : 15)、乳鉢を用いて室温で良く混練した。得られた凝集体をローラー圧延し、厚み 300 μ m のシート状酸素吸収剤

成形体Dを得た。酸素吸収剤成形体Dを3 cm×6 cm (0.63 g)の大きさに切り取り、空気800 mlと共に酸素非透過性袋に入れて密封し、25℃、60%RHの雰囲気中で保管し、実施例1と同様の方法で酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。結果を表1に示す。

[実施例3]

実施例2と同様の方法で調製した酸素吸収剤粉末0.9 gと実施例2と同様のPTFE粉末0.1 gを混合し（酸素吸収剤粉末：PTFE重量比=90：10）、乳鉢を用いて室温（約25℃）で良く混練した。得られた凝集体0.82 gを直径12 mmの錠剤成形器に充填し、1 t/cm²の圧力で圧縮成形し、直径12 mm、高さ7.2 mmの錠剤状酸素吸収剤成形体Eを得た。この酸素吸収剤成形体Eを空気800 mlと共に酸素非透過性袋に入れて密封し、25℃、60%RHの雰囲気中で保管し、実施例1と同様の方法で酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量を求めた。結果を表1に示す。

また、この錠剤状酸素吸収剤成形体Eを50個、2 mの高さからコンクリート製の床に自由落下させたところ、割れや欠けが発生した酸素吸収剤成形体は認められなかった。

[対照例2]

実施例2と同様の方法で調製した酸素吸収剤粉末0.98 gを通気性の良い袋に収納した小袋入り酸素吸収剤Fを、空気800 mlと共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例1と同様の方法により酸素吸収剤粉末重量

基準の初期酸素吸収速度及び酸素吸収量を求めた。結果を表 1 に示す。

酸素吸収剤成形体 D（実施例 2）および酸素吸収剤成形体 E（実施例 3）の酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量は、小袋入り酸素吸収剤 F と同等であった。したがって、成形体 D および E は、
5 成形しても酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収能力が阻害されていないことが分かる。

[実施例 4]

10 液状ブタジエンオリゴマー 12.5 g とナフテン酸マンガン 0.31 g を混合し均一溶液を得た。この溶液全量を天然ゼオライト粉末（平均粒径 $10\ \mu\text{m}$ ）40 g に担持し、これに酸化カルシウム粉末（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ ）40 g を加えて酸素吸収剤粉末を得た。

この酸素吸収剤粉末 0.90 g と PTFE 粉末（商品名「フルオン CD 1」、旭硝子（株）製、融点 332°C ）0.10 g を混合し（酸素吸収剤
15 粉末：PTFE 重量比 = 90 : 10）、乳鉢を用いて室温（約 25°C ）で良く混練した。得られた凝集体 1.41 g を直径 12 mm の錠剤成形器に充填し、 $1\ \text{t}/\text{cm}^2$ の圧力で圧縮成形し、直径 12 mm、高さ 8.0 mm の錠剤状酸素吸収剤成形体 G を得た。この酸素吸収剤成形体 G を空気 800 ml と共に酸素非透過性袋に入れて密封し、 25°C で保管し、実施例 1
20 と同様の方法により酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び酸素吸収量を求めた。結果を表 1 に示す。

[対照例 3]

実施例 4 と同様の方法で調製した酸素吸収剤粉末 1.50 g を通気性の

良い袋に収納した小袋入り酸素吸収剤Hを、空気800mlと共に酸素非透過性袋に入れて密封し、実施例1と同様の方法により酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び酸素吸収量の経時変化を求めた。結果を表1に示す。

- 5 酸素吸収剤成形体Gの酸素吸収剤粉末重量基準の初期酸素吸収速度及び最大酸素吸収量は、小袋入り酸素吸収剤Hと同等であった。したがって、本発明の酸素吸収剤成形体は、成形しても酸素吸収剤粉末自体の酸素吸収能力が阻害されていないことが分かる。

10 (表1)

	試料名	酸素吸収剤の形態	酸素吸収剤主剤	酸素吸収剤粉末重量基準の 初期酸素吸収速度 (ml/g-粉末/日)	酸素吸収剤粉末重量基準の 最大酸素吸収量 (ml/g-粉末)
実施例1	A	シート	還元鉄粉	201	295
実施例2	D	シート	アスコルビン酸	58	71
実施例3	E	錠剤	アスコルビン酸	56	69
実施例4	G	錠剤	ブタジエンオリゴマー	14	18
対照例1	B	小袋	還元鉄粉	163	280
対照例2	F	小袋	アスコルビン酸	58	70
対照例3	H	小袋	ブタジエンオリゴマー	14	18

(表 2)

	試料名	酸素吸収剤主剤	酸素吸収剤粉末重量基準の 初期酸素吸収速度 (ml/g-粉末/日)	成形体の面積基準の 最大酸素吸収量 (ml/cm ² -成形体)
実施例1	A	還元鉄粉	191	34.2
比較例1	C	還元鉄粉	97	6.7

[実施例 5]

- 5 平均粒径 1 μ m の水酸化カルシウム粉末を 500℃ で 1 時間、真空焼成して得られた酸化カルシウム 0.96 g に、液状ブタジエンオリゴマー 0.24 g、ステアリン酸コバルト 0.0038 g を乾燥窒素雰囲気下、混合含浸後、PTFE 粉末（平均粒径 0.3 μ m、融点 332℃）0.20 g を添加して 28℃ で乳鉢で良く混練した。得られた凝集体をローラー圧延
- 10 し、厚さ 250 μ m のシート状のガス吸収性成形体 I を得た。ガス吸収性成形体 I の電子顕微鏡（SEM）写真を図 5 に示す。液状ブタジエンオリゴマーを酸化反応主剤とし、ステアリン酸コバルトを助剤とする酸素吸収剤を含浸した酸化カルシウム脱水剤からなるガス吸収性組成物が、直径約 0.05 μ m ～ 0.1 μ m の熱可塑性樹脂繊維により結束されて一体化した構造体である。
- 15

ガス吸収性成形体 I を 3 cm × 3 cm に切り取り、乾燥空気 200 ml と共に酸素・水分非透過性袋に入れて密封し、25℃ で保管した。袋内の酸素濃度をガスクロマトグラフで測定することにより求めた。このガス吸収性成形体の 24 時間経過後の酸素吸収量は、シート面積当たり 0.10 ml/cm²/day であった。

20

ガス吸収性成形体 I を 3 cm × 3 cm に切り取り、25℃、60% RH

の室内に保存した。このガス吸収性成形体 I の 1 時間経過後の重量増加量は 17.5 重量% / h であり、脱水量はシート面積当たり 6.3 mg / cm² / h であった。

ガス吸収性成形体 I に粘着層厚み 50 μ m の両面粘着テープを貼り付け、
5 20 mm \times 24 mm のサイズに切り抜いた。乾燥窒素雰囲気下、粘着層付き
ガス吸収性成形体を有機 EL 素子のステンレス製封止用筐体の内面に貼付
した。封止用筐体の周縁部に紫外線硬化型接着剤を塗布し、発光構造体を
備えた基板と封止用筐体の接着剤塗布面を密着させた後、紫外線を照射し
て接着させることにより発光構造体を封止し、図 1 に示すような有機 EL
10 素子を得た。

この有機 EL 素子に、室温において、ITO 膜を陽極、MgAg 合金を
陰極として電流密度が 10 mA / cm² となるように直流電流を印加し続
けて定電流連続駆動を 100 時間行った後、素子表面を 50 倍に拡大して
観察した。欠陥個所であるダークスポットの発生等の異常は何ら見られな
15 かった。

[実施例 6]

平均粒径 1 μ m の水酸化カルシウム粉末を 500 °C で 1 時間、真空焼成
して得られた酸化カルシウム 0.96 g に、液状ブタジエンオリゴマー 0.
20 24 g、オクチル酸コバルトを担持させた珪酸カルシウム（商品名「マイ
クロセル E」、東京珪藻土工業（株）製、以下「MCE」と略す）0.00
6 g（MCE：オクチル酸コバルト＝1：3 重量比）を乾燥窒素雰囲気下、
混合含浸後、PTFE 粉末（平均粒径 0.3 μ m）0.20 g を添加して
乳鉢で良く混練した。得られた凝集体から実施例 5 と同様にして、厚さ 2

50 μm のシート状ガス吸収性成形体Jを得た。ガス吸収性成形体Jの酸素吸収性能を実施例5と同様にして求めた結果、24時間経過後の酸素吸収量は、シート面積当たり0.50 $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{day}$ であった。

5 ガス吸収性成形体Jの吸湿性能を実施例5と同様にして求めた結果、1時間経過後の重量増加量は17.2重量%/hであり、脱水量はシート面積当たり6.2 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。

ガス吸収性成形体Jを用い、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、10 mA/cm^2 の定電流連続駆動を100時間行った後、拡大観察を行った。異常は何も見られなかった。

10

[実施例7]

平均粒径1 μm の水酸化カルシウム粉末を500℃で1時間、真空焼成して得られた酸化カルシウム0.96 gと、液状ブタジエンオリゴマー0.24 g、ナフテン酸マンガンを持持させたMCE 0.011 g (MCE:ナフテン酸マンガン=1:2重量比)を乾燥窒素雰囲気下、混合含浸後、PTFE粉末(平均粒径0.3 μm 、融点332℃)0.20 gを添加して約25℃で15分間乳鉢で良く混練した。得られた凝集体から実施例5と同様にして、厚さ250 μm のシート状ガス吸収性成形体Kを得た。

15 ガス吸収性成形体Kの酸素吸収性能を実施例5と同様にして求めた結果、24時間経過後の酸素吸収量は、シート面積当たり0.69 $\text{ml}/\text{cm}^2/\text{day}$ であった。

20 ガス吸収性成形体Kの吸湿性能を実施例5と同様にして求めた結果、1時間経過後の重量増加量は17.6重量%/hであり、脱水量はシート面積当たり6.4 $\text{mg}/\text{cm}^2/\text{h}$ であった。

ガス吸収性成形体Kを用い、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、 10 mA/cm^2 の定電流連続駆動を100時間行った後、拡大観察を行った。異常は何も見られなかった。

5 [実施例8]

ガス吸収性成形体Kを用い、酸素を0.3%含む乾燥窒素雰囲気下、粘着層付きガス吸収性成形体を有機EL素子のガラス製封止用筐体の内面に貼付した以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、 10 mA/cm^2 の定電流連続駆動を120時間行った後、拡大観察を行った。結果を図6に示す。異常は何も見られなかった。有機EL素子の封止用筐体内に酸素が存在しても、酸素吸収性能を有するガス吸収性成形体を用いることにより、素子の劣化を防ぐことができた。

10

[比較例2]

15 筐体内面にガス吸収性成形体を用いない以外は、実施例5と同様にして有機EL素子を作製し、 10 mA/cm^2 の定電流連続駆動を100時間行った後、拡大観察を行った。素子の欠陥個所であるダークスポットの発生が顕著に見られた。

20 [比較例3]

液状ブタジエンオリゴマー及びナフテン酸マンガンを担持させたMCEを用いない以外は実施例7と同様にして、厚さ $250\text{ }\mu\text{m}$ のシート状乾燥剤を得た。

シート状乾燥剤の吸湿性能を実施例5と同様にして求めた結果、1時間

経過後の重量増加量は 18.5 重量% / h であり、脱水量はシート面積当たり、 $6.8 \text{ mg} / \text{cm}^2 / \text{h}$ であった。

シート状乾燥剤を用い、実施例 8 と同様にして有機 EL 素子を作製し、
 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の定電流連続駆動を 120 時間行った後、拡大観察を行
5 った。結果を図 7 に示す。素子の欠陥個所であるダークスポットの発生が
見られた。乾燥剤によって水分を除去しても、有機 EL 素子の封止用筐体
内に酸素が存在することにより、素子が劣化した。

請 求 の 範 囲

1. 酸素吸収剤粉末と結合剤からなり、前記結合剤が繊維状樹脂であることを特徴とする酸素吸収剤成形体。

5

2. 繊維状樹脂が剪断力を受けることによって繊維状にされた樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の酸素吸収剤成形体。

3. 繊維状樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項 1 ～ 2 い
10 んれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

4. 酸素吸収剤成形体中の繊維状樹脂含有率が 1 ～ 50 wt % であることを特徴とする請求項 1 ～ 3 い
ずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

15 5. 酸素吸収剤粉末が、鉄粉の表面にハロゲン化金属が被覆されている粉末を酸化反応主剤とすることを特徴とする請求項 1 ～ 4 い
ずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

6. 酸素吸収剤粉末が、酸素吸収性樹脂粉末を酸化反応主剤とすること
20 を特徴とする請求項 1 ～ 4 い
ずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

7. 酸素吸収剤粉末が、アスコルビン酸およびその塩、多価アルコール、不飽和脂肪酸化合物、不飽和基を有する鎖状炭化水素重合物から選ばれる少なくとも一種の酸素吸収剤が担体粉末に担持または含浸されたものを酸

化反応主剤とする請求項 1 ～ 4 いずれか一項記載の酸素吸収剤成形体。

8. 酸素吸収剤粉末と剪断力を受けることによって繊維化可能な樹脂からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して酸素吸収剤粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、成形する酸素吸収剤成形体の製造法。

9. 担体粉末と剪断力を受けることによって繊維化可能な樹脂からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、前記担体粉末に酸素吸収剤を担持または含浸させ、成形する酸素吸収剤成形体の製造法。

10. 担体粉末と剪断力を受けることによって繊維化可能な樹脂からなる混合物に前記樹脂の融点未満で剪断力を与えて混練して担体粉末が繊維状樹脂によって結合されている凝集体を得た後、成形し、前記担体粉末に酸素吸収剤を担持または含浸させる酸素吸収剤成形体の製造法。

11. 酸素吸収剤及び脱水剤を含む組成物と結合剤からなり、前記結合剤が繊維状樹脂であるガス吸収性成形体。

20

12. 酸素吸収剤が、不飽和基または第三級炭素原子を有する有機化合物を酸化反応主剤とする組成物であることを特徴とする請求項 11 記載のガス吸収性成形体。

13. 酸素吸収剤が、不飽和脂肪酸化合物または不飽和基を有する重合物を酸化反応主剤とする組成物であることを特徴とする請求項11記載のガス吸収性成形体。

5 14. 脱水剤が、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、金属硫酸塩、金属ハロゲン化物から選んだ一種以上であることを特徴とする請求項11～13いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

10 15. 脱水剤が比表面積 $10 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化カルシウムであることを特徴とする請求項11～14いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

16. さらに有機ガス吸着剤を含むことを特徴とする請求項11～15いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

15 17. ガス吸収性成形体中の繊維状樹脂含有率が $1 \sim 50 \text{ wt} \%$ であることを特徴とする請求項11～16いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

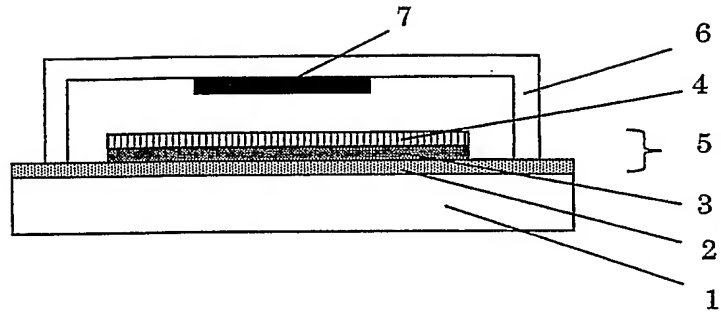
18. 繊維状樹脂がフッ素樹脂であることを特徴とする請求項11～17いずれか一項記載のガス吸収性成形体。

20

19. 透明電極、有機発光材料を含む一層以上の有機化合物層及び背面電極を積層してなる発光構造体を封止部材により封止した有機EL素子内部に、発光構造体に近接して請求項11～18いずれか一項記載のガス吸収性成形体を配置したことを特徴とする有機EL素子。

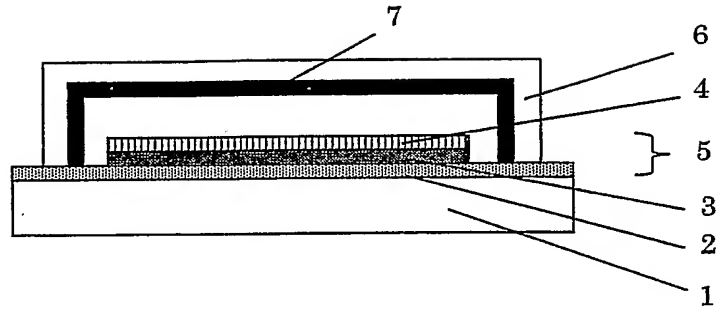
1/7

図 1



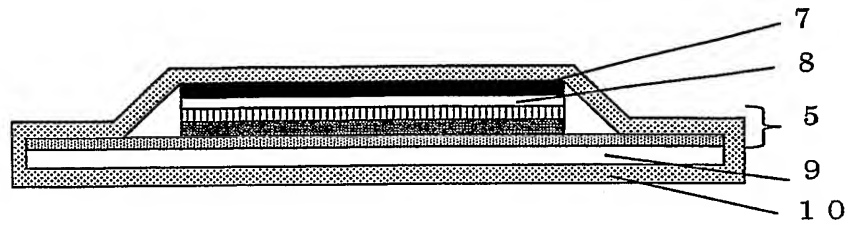
2/7

図 2



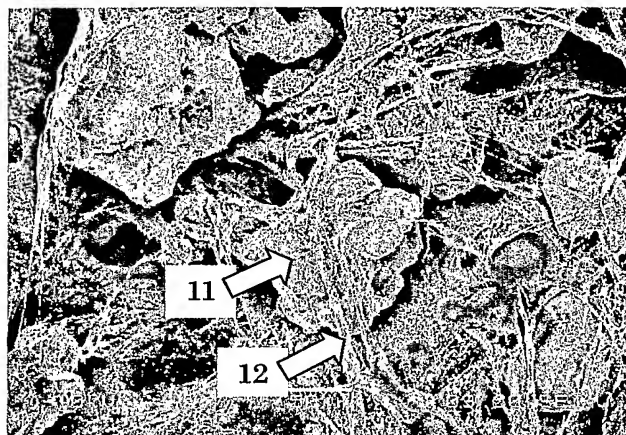
3/7

図 3



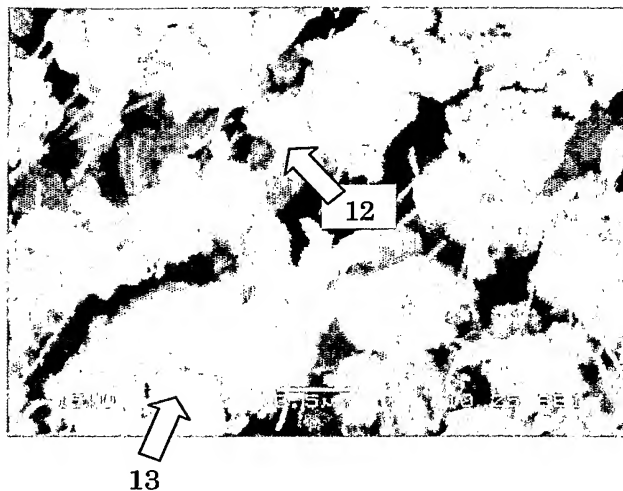
4/7

図4



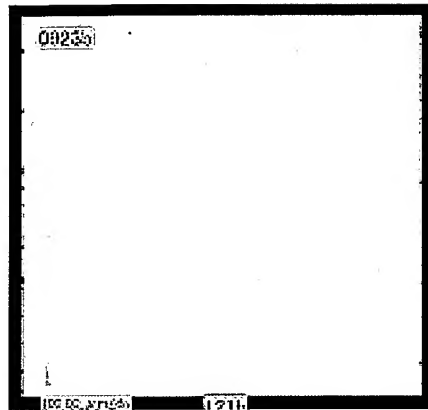
5/7

図5



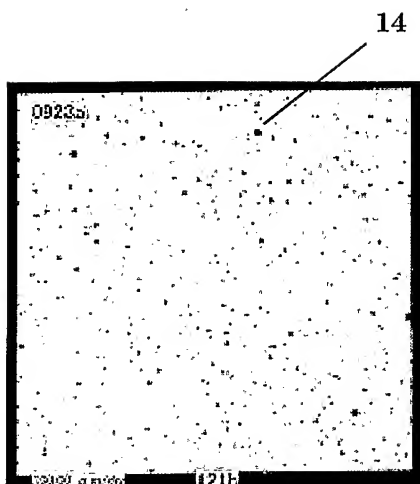
6/7

図6



7/7

図7



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019806

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J20/02, B01J20/22, B01J20/26, H05B33/14, H05B33/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J20/00-20/02, B01J20/22, B01J20/26, H05B33/12-33/14, H05B33/00-33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-320215 A (Japan Gore-Tex Inc.), 11 November, 2003 (11.11.03), Claims; Par. Nos. [0032], [0033], [0035], [0039] to [0041], [0050], [0051]; examples & WO 03/90905 A1	1-4, 8, 11, 14-19 5-7, 9, 10, 12, 13
Y	JP 2003-334049 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 25 November, 2003 (25.11.03), Claims; Par. No. [0025] & EP 1344641 A2 & US 2003-175465 A1	5
Y	JP 2002-126508 A (Toyo Seikan Kaisha, Ltd.), 08 May, 2002 (08.05.02), Claims; Par. Nos. [0019], [0027] (Family: none)	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 January, 2005 (25.01.05)

Date of mailing of the international search report
08 February, 2005 (08.02.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/019806

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-66311 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 05 March, 2002 (05.03.02), Claims; Par. No. [0006] (Family: none)	5, 7, 9, 10
Y	JP 4-297588 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 21 October, 1992 (21.10.92), Claims; Par. Nos. [0009] to [0014] & EP 454437 A1 & US 5286407 A & US 5378428 A	6, 12, 13
Y	JP 2003-38143 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 12 February, 2003 (12.02.03), Claims; Par. No. [0014] (Family: none)	7, 9, 10, 12, 13
Y	JP 2003-144113 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 20 May, 2003 (20.05.03), Claims; Par. No. [0015] (Family: none)	7, 9, 10, 12, 13
Y	JP 2000-462 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 07 January, 2000 (07.01.00), Claims; Par. Nos. [0006], [0007] & EP 965381 A1 & US 6248258 B1	7, 9, 10, 12, 13

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷ B01J20/02, B01J20/22, B01J20/26, H05B33/14, H05B33/04</p>															
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl⁷ B01J20/00-20/02, B01J20/22, B01J20/26, H05B33/12-33/14, H05B33/00-33/04</p>															
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年</p> <p>日本国公開実用新案公報 1971-2005年</p> <p>日本国実用新案登録公報 1996-2005年</p> <p>日本国登録実用新案公報 1994-2005年</p>															
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>															
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-320215 A (ジャパングアテックス株式会社) 2003. 11. 11, 特許請求の範囲、【0032】、</td> <td>1-4, 8, 11, 14-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>【0033】、【0035】、【0039】～【0041】、【0050】、【0051】、実施例 & WO 03/90905 A1</td> <td>5-7, 9, 10, 12, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2003-334049 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 11. 25, 特許請求の範囲、【0025】 & EP 1344641 A2 & US 2003-175465 A1</td> <td>5</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	X	JP 2003-320215 A (ジャパングアテックス株式会社) 2003. 11. 11, 特許請求の範囲、【0032】、	1-4, 8, 11, 14-19	Y	【0033】、【0035】、【0039】～【0041】、【0050】、【0051】、実施例 & WO 03/90905 A1	5-7, 9, 10, 12, 13	Y	JP 2003-334049 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 11. 25, 特許請求の範囲、【0025】 & EP 1344641 A2 & US 2003-175465 A1	5
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号													
X	JP 2003-320215 A (ジャパングアテックス株式会社) 2003. 11. 11, 特許請求の範囲、【0032】、	1-4, 8, 11, 14-19													
Y	【0033】、【0035】、【0039】～【0041】、【0050】、【0051】、実施例 & WO 03/90905 A1	5-7, 9, 10, 12, 13													
Y	JP 2003-334049 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003. 11. 25, 特許請求の範囲、【0025】 & EP 1344641 A2 & US 2003-175465 A1	5													
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>															
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&」 同一パテントファミリー文献</p>															
<p>国際調査を完了した日</p> <p>25. 01. 2005</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08. 2. 2005</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>柴田 昌弘</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3467</p>													

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-126508 A (東洋製罐株式会社) 2002.05.08, 特許請求の範囲, 【0019】, 【0027】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2002-66311 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2002.03.05, 特許請求の範囲, 【0006】 (ファミリーなし)	5, 7, 9, 10
Y	JP 4-297588 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1992.10.21, 特許請求の範囲, 【0009】～【0014】 & EP 454437 A1 & US 5286407 A & US 5378428 A	6, 12, 13
Y	JP 2003-38143 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003.02.12, 特許請求の範囲, 【0014】 (ファミリーなし)	7, 9, 10, 12, 13
Y	JP 2003-144113 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2003.05.20, 特許請求の範囲, 【0015】 (ファミリーなし)	7, 9, 10, 12, 13
Y	JP 2000-462 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2000.01.07, 特許請求の範囲, 【0006】, 【0007】 & EP 965381 A1 & US 6248258 B1	7, 9, 10, 12, 13